

Röntgenographische Untersuchungen
an Amidoderivaten der Phosphorsäure

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilian-Universität
zu
München

vorgelegt
im Juni 1956

Walter Hert
aus
Friedrichsdorf



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. Klement
2. Prof. Dr. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 20.2.1957

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1954 bis Oktober 1955 im Institut für Anorganische und Analytische Chemie an der Phil.-theol. Hochschule in Regensburg und von Oktober 1955 bis März 1956 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. K l e m e n t ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Klement, für die Anregung zu dieser Arbeit, für das mir stets entgegengebrachte Interesse und für jederzeit bereitwillig gewährte Unterstützung herzlich danken.

Im Rahmen der Untersuchungen an Derivaten der Phosphorsäure, die von R. Klement seit längerer Zeit betrieben wurde und noch andauern, soll ein Beitrag zur Kristallstruktur der Amidoderivate geleistet werden. In der Literatur ist auf diesem Gebiet bisher nur eine Arbeit erschienen (E. Hobbs, D.E.C. Corbridge u. B. Raistrick: Die Struktur von Natriumhydrogen-amidophosphat. Acta cryst. 6, 621 [1953]). Die Strukturen aller anderen Amidoderivate der Phosphorsäure und ihrer Salze sind bisher unbekannt.

Im Jahre 1953 gelang R. Klement und O. Koch die Darstellung von Phosphoroxy-triamid und Phosphorthio-triamid (Chem. Ber. 87, 333, 1954). Die Versuche zur Strukturaufklärung dieser beiden Verbindungen werden in der vorliegenden Arbeit beschrieben. In einem anschließenden Abschnitt wird die Frage der Isomorphie der Amidophosphate mit den Monophosphaten diskutiert.

I. Röntgenographische Untersuchungen an Phosphorthio-triamid.

A. Darstellung, Dichtebestimmung und Herstellung geeigneter Kristalle.

Phosphorthio-triamid wurde nach R. Klement und O. Koch (Chem. Ber. 87, 337, 1954) hergestellt.

Die Dichtebestimmung in Toluol ergab bei 25° den Wert 1,564.

Die durch einfaches Umkristallisieren erhaltenen Kristalle waren ungeeignet für röntgenographische Untersuchungen (zu klein, optisch unklar, verwachsen). Wiederholtes Umkristallisieren aus absolutem Methanol (unter Luftausschluß in Methanolatmosphäre) ergab in einigen wenigen Fällen (oft erst nach wochenlangem Stehen) einzelne geeignete Kristalle. Diese verwitterten jedoch unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit sehr rasch. Die Unbeständigkeit bildete die größte Schwierigkeit bei der Anfertigung der Röntgenaufnahmen.

B. Goniometrische Vermessung eines Kristalls von Phosphorthio-triamid.

Drehachse Winkel der Flächennormalen in Graden:
(Zonenachse):

$[001]$	29,75	29,95	120,04	29,96	30,00	120,30		
$[010]$	65,75	24,23	24,52	65,60	65,65	24,40	24,30	65,65
$[100]$	58,5	58,0	(weitere Winkelmessungen waren in dieser Zone nicht möglich)					

Die vorliegenden Symmetrieelemente (3 aufeinander senkrecht stehende 2-zählige Symmetrieachsen, 3 aufeinander senkrecht stehende Symmetrieebenen) ergaben die Zugehörigkeit zur rhombisch-dipyramidalen Kristallklasse (D_{2h}).

Der Kristall wurde in stereographischer Projektion dargestellt und die Kristallflächen wurden indiziert. Als kristallographisches Achsenverhältnis ergab sich $a:b:c = 1,14 : 1 : 1,05$.

C. Drehkristallaufnahmen.

Wegen der hohen Empfindlichkeit der Kristalle war die Justierung sehr schwierig. Deshalb waren viele Aufnahmen unscharf und schlecht zu vermessen.

Die Röntgenaufnahmen wurden mit der Apparatur "Kristalloflex II" der Siemens-Reiniger-Werke AG. mit zylindrischen Kameras von 57,3 mm ϕ ausgeführt. Als Röntgenstrahlung diente die gefilterte $K\alpha$ -Strahlung von Cu, Cr und Fe. Den Berechnungen wurden folgende Wellenlängen zugrunde gelegt (metrische Å-Einheiten nach K. Lonsdale, Acta cryst. 3, 400, 1950): Cu- $K\alpha$: 1,5405 Å., Cr- $K\alpha$: 2,2896 Å., Fe- $K\alpha$: 1,9359 Å. Die genauen Filmumfänge bzw. -radien wurden nach der asymmetrischen Methode (Straumanis) berechnet.

Tabelle I

Übersicht über die durchgeführten Drehkristallaufnahmen von Phosphorthio-triamid:

Aufnahme Nr.	Strahlung	Drehachse	Aufnahmedaten
Cu B 7	Cu	$\sqrt{001}$	asymmetr., 3,5 Std., 35 kV, 25 mA
Cr 14	Cr	$\sqrt{001}$	asymmetr., 3,5 Std., 25 kV., 18 mA
Cu T 1	Cu	$\sqrt{001}$	Schwenkaufnahme, Bereich ca. 30°. 2,5 Std., 40 kV, 20 mA
Cu 5	Cu	$\sqrt{001}$	3 Std., 35 kV, 24 mA
Cr 25	Cr	$\sqrt{001}$	3,5 Std., 25 kV, 18 mA
Cr 35	Cr	$\sqrt{001}$	4 Std., 25 kV, 17 mA
Cu C 15	Cu	$\sqrt{100}$	3 Std., 35 kV, 24 mA
Cu T 2	Cu	$\sqrt{100}$	Schwenkaufnahme, Bereich ca. 30°. 2,5 Std., 40 kV, 20 mA
Fe T 1-3	Fe	$\sqrt{010}$	3 Schwenkaufnahmen, Bereich je 30°. 3 Std., 30 kV, 12 mA

1. Berechnung der Gitterkonstanten aus den Schichtlinienabständen verschiedener Drehkristallaufnahmen.

Es ergaben sich folgende Mittelwerte:

Gitterkonstante in Richtung $\sqrt{100}$	=	10,5 Å.
" " $\sqrt{010}$	=	9,1 Å.
" " $\sqrt{001}$	=	9,5 Å.

Diese ungefähren Gitterkonstanten waren für die Festlegung des reziproken Gitters wichtig, aus welchem die genauen Gitterkonstanten abgeleitet wurden.

2. Indizierung der Drehkristallaufnahmen:

Als Hilfsmittel für die Indizierung wurden die graphischen Verfahren von P.P.Ewald (Z.Krist. 56, 129, 1921) und von E.Schiebold (Fortschr. d.Mineralogie 11, 113, 1927) angewendet. Die Bestätigung der graphisch durchgeführten Indizierung erfolgte nachträglich durch eine rechnerische Indizierung mittels der quadratischen Form der Bragg'schen Gleichung.

(a) Drehkristallaufnahmen um $\sqrt{001}$.

Auswertung der Äquator-Reflexe der asymmetrischen Drehkristallaufnahme Nr. Cu B 7 (Tabelle II, Seite 3).

Berechnung der Gitterkonstanten a_0 und b_0 aus den zugehörigen $\sin^2 \psi$ -Werten der Aufnahme Nr. Cu B 7:

$\sin^2 \psi_{(h00)}$	(h00)	a_0 (Å.)	$\sin^2 \psi_{(0k0)}$	(0k0)	b_0 (Å.)
0,0220	2 0 0	10,39	0,0279	0 2 0	9,12
0,0868	4 0 0	10,53	0,1129	0 4 0	9,22
0,1955	6 0 0	10,38	0,2537	0 6 0	9,17
0,3483	8 0 0	10,55	0,4526	0 8 0	9,16
0,5434	10 0 0	10,49			
0,7829	12 0 0	10,45			
Mittelwert		10,46 ± 0,08	Mittelwert		9,17 ± 0,05

(b) Drehkristallaufnahmen um $\sqrt{100}$.

Auswertung der Äquator-Reflexe der Aufnahme Nr. Cu C 15. (Tabelle III, Seite 3)

Tabelle II
Auswertung der Äquator-Reflexe der Drehkristallaufnahme Nr. Cu B 7.

Nr.	I	λ	$\sin^2 \lambda$ gef.	$\sin^2 \lambda$ ber.	h k l
1	s	8,52	0,0220	0,0217	2 0 0
2	st	9,62	0279	0282	0 2 0
3	sst	9,82	0291	0288	2 1 0
4	s	12,82	0492	0500	2 2 0
5	m	16,94	0849	0853	2 3 0
6	st	17,14	0868	0869	4 0 0
7	m	17,84	0938	0940	4 1 0
8	m	19,64	1129	1131	0 4 0
9	s-m	19,84	1150	1152	4 2 0
10	ss	22,84	1508	1505	4 3 0
11	m	26,24	1955	1956	6 0 0
12	m	26,44	1983	1984	2 5 0
13	s	26,55	1998	2000	4 4 0
14	m	30,25	2537	2544	0 6 0
15	s	35,75	3417	3413	4 6 0
16	s	36,17	3483	3476	8 0 0
17	s	37,37	3684	3680	2 7 0
18	ss	42,28	4526	4523	0 8 0
19	ss	47,29	5399	5392	4 8 0
20	ss	47,49	5434	5432	10 0 0
21	s	50,39	5953	5941	2 9 0
22	s	62,24	7829	7822	12 0 0

Tabelle III
Auswertung der Äquator-Reflexe der Drehkristallaufnahme Nr. Cu C 15.

Nr.	I	λ	$\sin^2 \lambda$ gef.	$\sin^2 \lambda$ ber.	h k l
1	sst	9,7	0,0284	0,0283	0 2 0
2	m	19,6	1125	1131	0 4 0
3	st	25,8	1894	1891	0 2 5
4	sst	28,8	2321	2316	0 0 6
5	s	30,3	2545	2544	0 6 0
6	sst	36,6	3555	3573	0 6 4
7	sst	39,9	4115	4117 (4152)	0 0 8 0 6 5
8	s	41,6	4408	4400	0 2 8
9	ss	46,4	5244	5248	0 4 8
10	st	48,0	5523	5518 (5552)	0 2 9 0 8 4
11	m	53,3	6428	6433	0 0 10

Die Berechnung der Achsenlänge c_0 ergab
 . aus $\sin^2 \lambda$ (0 0 6) den Wert 9,590 Å,
 " $\sin^2 \lambda$ (0 0 8) den Wert 9,602 Å
 und " $\sin^2 \lambda$ (0 0 10) den Wert 9,604 Å.
 Mittelwert: 9,60 Å.

(c) Drehkristallaufnahmen um $\sqrt{010}$.

Auswertung der Aquator-Reflexe von 3 Schwenkaufnahmen
Nr. Fe T 1 - 3 (Tabellen IV, V, VI):

Tabelle IV

Aufnahme Nr. Fe T 1. Schwenkbereich 330 - 0 Grad.

Nr.	I	γ	2γ	$\sin^2 \gamma_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \gamma_{\text{ber.}}$	h 0 l
1	sst	10,5	21,0	0,0332	0,0343	2 0 0
2	st	20,0	40,0	1170	1179	3 0 2
3	sst	24,6	49,2	1733	1749	4 0 2
4	sst	29,3	58,6	2395	2401	3 0 4
5	s	33,2	66,4	2998	3001	4 0 4
6	st	41,7	83,4	4425	4437	3 0 6
7	m	45,1	90,2	5017	5037	4 0 6
8	m	56,0	112,0	6873	6859	2 0 8

Tabelle V

Aufnahme Nr. Fe T 2. Schwenkbereich 0 - 30 Grad.

Nr.	I	γ	2γ	$\sin^2 \gamma_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \gamma_{\text{ber.}}$	h 0 l
1	sst	10,4	20,8	0,0326	0,0343	2 0 0
2	m	21,6	43,2	1355	1372	4 0 0
3	st	30,3	60,6	2545	2551	5 0 2
4	st	37,8	75,6	3757	3773	5 0 4
5	m	42,6	85,2	4582	4609	7 0 2
6	m	43,3	86,6	4730	4716	6 0 4
7	m	49,7	99,4	5817	5831	7 0 4
8	m	55,2	110,4	6743	6752	6 0 6
9	st	68,6	137,2	8669	8660	5 0 8

Tabelle VI

Aufnahme Nr. Fe T 3. Schwenkbereich 30 - 60 Grad.

Nr.	I	γ	2γ	$\sin^2 \gamma_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \gamma_{\text{ber.}}$	h 0 l
1	sst	10,5	21,0	0,0332	0,0343	2 0 0
2	sst	22,0	44,0	1403	1392	4 0 0
3	s	33,5	67,0	3046	3087	6 0 0
4	st	47,8	95,6	5488	5488	8 0 0
5	m	50,1	100,2	5885	5895	8 0 2
6	m	71,2	142,4	8961	8983	10 0 2

3. Berechnung des Inhalts der Elementarzelle:

Die Berechnung erfolgte nach der Formel $n = \frac{V \cdot D}{F \cdot 1,66}$.

Dabei bedeuten: n = Anzahl der Formeleinheiten

V = Volumen der Elementarzelle

F = Formelgewicht

1,66 ($\cdot 10^{-24}$) = abs. Gewicht eines Wasserstoffatoms.

Auf Phosphorthio-triamid angewendet:

$$n = \frac{920 \cdot 1,56}{111,1 \cdot 1,66} = 7,79 \approx 8.$$

Die Elementarzelle von Phosphorthio-triamid enthält 8 Formeleinheiten
SP $(\text{NH}_2)_3$.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

D. Indizierung einer Pulveraufnahme.

Mit Hilfe der aus den Drehkristallaufnahmen abgeleiteten Gitterkonstanten konnte versucht werden, eine Pulveraufnahme zu indizieren. Diese Indizierung gelang eindeutig für Reflexe niederer Ordnungen. Für Reflexe höherer Ordnungen ergaben sich zu viele Kombinationsmöglichkeiten, sodaß auf ihre Indizierung verzichtet werden mußte.

Tabelle VII
Indizierung der asymmetrischen Pulveraufnahme Nr. Cr 8.

Nr.	I	ϑ	$\sin^2 \vartheta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	h k l
1	s	14,4	0,0618	0,0623	0 2 0
2	sst	14,5	0627	0635	2 1 0
3	st	15,2	0687	0690	1 0 2
4	ss	16,0	0760	0765	0 2 1
5	ss	16,2	0778	0777	2 1 1
6	m	16,9	0845	0840	1 1 2
7	m	20,6	1238	1244	2 2 1
8	s	21,7	1367	1376	3 1 1
9	s-m	23,1	1539	1558	1 1 3
10	ss	24,0	1654	1648	3 0 2
11	m	24,3	1693	1693	1 3 1
12	s	25,4	1840	1843	3 2 1
13	ss	25,8	1894	1882	2 3 0
14	s	27,1	2075	2072	4 1 0
15	ss	29,6	2440	2452	2 3 2
16	m	31,2	2684	2681	4 2 1
17	s	33,9	3111	3109	4 2 2
18	ss	36,0	3455	3460	4 3 1
19	st	37,8	3757	3760	5 2 1
				3763	3 3 3
20	s	41,4	4373	4375	2 5 0
21	m	42,7	4599	4601	4 3 3
22	s	44,8	4965	4980	4 4 2
23	ss	45,8	5140	5153	0 0 6
				5599	4 3 4)
24	s	48,5	5609	5610	2 0 6)
				5611	0 6 0)

E. Ermittlung der Auslöschungs-Gesetzmäßigkeiten.

Die auf den durchgeführten Aufnahmen vorhandenen Reflexe zeigen folgende Gesetzmäßigkeiten:

(a) Drehkristallaufnahmen um $[001]$:

- (h00) nur mit $h = 2n$ vorhanden
- (0k0) nur mit $k = 2n$ vorhanden
- (hk0) nur mit $h = 2n$ vorhanden

Pulveraufnahme:
(hkl) in allen Ordnungen vorhanden

(b) Drehkristallaufnahmen um $[100]$:

- (0k0) nur mit $k = 2n$ vorhanden
- (00l) nur mit $l = 2n$ vorhanden
- (Ok1) nur mit $k = 2n$ vorhanden

(hk0) nur mit $h = 2n$ vorhanden
(h0l) nur mit $l = 2n$ vorhanden

(c) Drehkristallaufnahmen um $[010]$:

- (h00) nur mit $h = 2n$ vorhanden
- (h0l) nur mit $l = 2n$ vorhanden

(Ok1) nur mit $k = 2n$ vorhanden

F. Ermittlung der Raumgruppe.

Die Kristallklasse D_{2h} (vgl. die goniometrische Vermessung, Seite 1) umfaßt 28 Raumgruppen. Die Auswahl der Raumgruppe, die den gefundenen Auslöschungen gerecht wurde, erfolgte mit Hilfe der "Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen" wie folgt:

"C. Lauesymmetrie D_{2h} - m m m

A. (hkl) in allen Ordnungen vorhanden:	P - - -
III. (Ok1) nur mit k = 2n vorhanden:	P b - -
4. (hOl) nur mit l = 2n vorhanden:	P b c -
c. (hkO) nur mit h = 2n vorhanden:	P b c a."

Phosphorthio-triamid gehört also der Raumgruppe $Pbca - D_{2h}(15)$ an.

II. Röntgenographische Untersuchungen an Phosphoroxo-triamid.

Von Phosphoroxo-triamid konnten keine Kristalle hergestellt werden, die für Drehkristallaufnahmen gut geeignet waren. Die dennoch angefertigten Aufnahmen ließen sich unter der Annahme rhombischer Symmetrie nicht indizieren. Es ist anzunehmen, daß Phosphoroxo-triamid eine niedrigere Symmetrie als Phosphorthio-triamid hat, daß es also nicht mit diesem isomorph ist.

III. Röntgenographische Untersuchungen zur Frage der Isotypie der

Amidophosphate mit Phosphaten.

Der Grimm'sche Hydridverschiebungssatz läßt eine Isotypie von Verbindungen, die sich durch -OH oder -NH₂ voneinander unterscheiden, mit gewisser Wahrscheinlichkeit erwarten. Diese Möglichkeit für das Gebiet der Salze substituierter Phosphorsäuren zu untersuchen, war das Ziel der in diesem Abschnitt dargelegten Untersuchungen an folgenden Salzen.

I. Natrium-Salze:

$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$: Ist in wasserfreier Form nicht darstellbar. Dieses Salz kann folglich nicht zum Vergleich dienen.

$NaHPO_3NH_2$: Kristallisiert hexagonal-pyramidal in der Raumgruppe $C6_3$. Die Elementarzelle enthält 2 Moleküle. Das Hydrogen-amido-phosphat liegt als Zwitterion vor. Darin ist das P-Atom tetraedrisch von 3 O-Atomen und 1 N-Atom umgeben. Jedes N-Atom ist durch Wasserstoffbrücken mit O-Atomen benachbarter Anionen verbunden. (E.Hobbs, D.E.C Corbridge, B.Raistrick: Acta cryst. 6, 621, 1953).

$NaPO_2(NH_2)_2$: Ist von G.Biberacher (Dissertation Universität München 1955) zuerst dargestellt worden. Die Pulveraufnahme zeigte keine Ähnlichkeit zu der von $NaHPO_3NH_2$.

II. Kalium-Salze:

KH_2PO_4 : Kristallisiert tetragonal-skalenoedrisch in der Raumgruppe $D_{2d}(12)$ (O.Hassel: Z.Elektrochem. 31, 523, 1925).

$KHPO_3NH_2$: Das aufgenommene Pulverdiagramm ließ sich mit Vorbehalt tetragonal indizieren.

$KPO_2(NH_2)_2$: Ist in seiner Existenz noch nicht gesichert, sodaß es aus den Betrachtungen ausgeschlossen bleiben mußte.

III. Ammonium-Salze:

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: Kristallisiert tetragonal-skalenoedrisch in der Raumgruppe $D_{2d}(12)$ (O. Hassel: Z. Elektrochem. 31, 5231 (1925/)).

$\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$: Die Pulveraufnahme enthielt viel mehr Reflexe als die analogen Aufnahmen von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ und KHPO_3NH_2 . Der Vergleich der Aufnahmen ließ ⁴keinen Rückschluß ²auf eine mögliche Isomorphie zu.

$\text{NH}_4\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$: Nicht herstellbar.

Auf Grund der Gegenüberstellung der bekannten oder wahrscheinlichen Strukturen der beschriebenen Phosphate ließ sich die Frage nach der Isotypie der Amidophosphaten mit den Phosphaten nicht eindeutig beantworten. Es wurde gezeigt, daß in der Reihe der Natriumsalze das $\text{NaHPO}_3\text{NH}_2$ bestimmt nicht isotyp mit dem $\text{NaPO}_2(\text{NH}_2)_2$ ist. In der Reihe ³der Kalium-Salze gehört das KH_2PO_4 zur ²Raumgruppe $D_{2d}(12)$. KHPO_3NH_2 ist wahrscheinlich ebenfalls tetragonal. Bei den Ammoniumsalzen $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ und $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ ist keine Isotypie festgestellt worden.

Die Untersuchungen waren besonders dadurch erschwert, daß von den Amidophosphaten wegen ihrer thermischen Empfindlichkeit bzw. wegen ihrer Unbeständigkeit gegen Wasser Einkristalle nicht hergestellt werden konnten.

Lebenslauf

Ich wurde am 28. März 1926 als einziges Kind des Franz Hert, kaufm. Angestellter, und seiner Ehefrau Maria Hert, geb. Neubauer, in Friedrichsdorf bei Iglau in der Tschechoslowakei geboren.

Die Volksschule und (1937) die erste Klasse der höheren Schule besuchte ich in Prag. Durch Übersiedlungen meiner Eltern bedingt, kam ich in der Folgezeit auf die Oberschulen in Karlsbad (1938), Leitmeritz (1939) und Aussig (1943).

Im März 1944 wurde ich zum Reichsarbeitsdienst und daran anschließend zur Kriegsmarine eingezogen. Bei Kriegsende geriet ich in britische Gefangenschaft; von dort wurde ich im März 1947 entlassen.

Im Juni 1947 erwarb ich das Abitur an der Internatsoberschule Schloß Plön in Schleswig-Holstein.

Mit dem Wintersemester 1947/48 begann ich das Chemiestudium an der erweiterten Phil.-theol. Hochschule in Regensburg. Die Diplom-Vorprüfung legte ich im Juli 1950 in Regensburg und die Diplom-Hauptprüfung im Januar 1954 an der Universität München ab.

Im März 1954 begann ich mit meiner Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Klement.

Im Juni 1954 habe ich geheiratet.

Walter Kun

